

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 02-207052

(43)Date of publication of application : 16.08.1990

---

(51)Int.Cl. C07C 19/08  
C07C 17/02  
C07C 17/04

---

(21)Application number : 01-303034 (71)Applicant : ALLIED SIGNAL INC  
(22)Date of filing : 21.11.1989 (72)Inventor : TUNG HSUEH SUNG  
EIBECK RICHARD E  
SUKORNICK BERNARD

---

(30)Priority

Priority number : 88 290129 Priority date : 27.12.1988 Priority country : US

---

(54) PRODUCTION OF FLUORINATED ALKANE FROM ALKENE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain fluorinated alkanes useful as a foaming agent, a solvent and a cooling medium by reacting alkenes not perhalogenated at the double-bonded carbons and carbon adsorbing and containing fluorine therein in the absence of a catalyst.

CONSTITUTION: Alkenes containing 2-6 carbon atoms and not perhalogenated at the double-bonded carbon atoms (e.g.; vinylidene fluoride, ethylene) and carbon adsorbing and containing elemental fluorine (e.g.; activated carbon) are reacted for at least one sec at a temp. of 25-200° C, pref., of 50-150° C to obtain the objective compd. Alkenes are pref. diluted with an inert gas such as nitrogen before fluorination and 10 wt.% or more of fluorine is adsorbed on carbon.

---

## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2000 Japanese Patent Office

⑩ 日本国特許庁(JP)

⑪ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平2-207052

⑬ Int. Cl.<sup>5</sup>

識別記号

庁内整理番号

⑭ 公開 平成2年(1990)8月16日

C 07 C 19/08  
17/02  
17/04

8619-4H

審査請求 未請求 請求項の数 10 (全6頁)

⑮ 発明の名称 アルケンからフッ素化アルカンを製造する方法

⑯ 特 願 平1-303034

⑰ 出 願 平1(1989)11月21日

優先権主張 ⑱ 1988年12月27日 ⑲ 米国(US) ⑳ 290129

㉑ 発 明 者 スー・サン・タン アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, ウィリアムスヴィル, ブルックレーン・ドライブ 75  
㉒ 発 明 者 リチャード・イー・アイベツク アメリカ合衆国ニューヨーク州14127, オーチャード・パーク, バイン・テラス 23  
㉓ 発 明 者 バーナード・スコニツク アメリカ合衆国ニューヨーク州14221, ウィリアムスヴィル, イーストウィッチ・ドライブ 52  
㉔ 出 願 人 アライド・シグナル・インコーポレーテッド アメリカ合衆国ニュージャージー州07960, モーリス・カウンティ, モーリス・タウンシップ, ゴロンビア・ロード・アンド・パーク・アベニュー (番地なし)  
㉕ 代 理 人 弁理士 湯浅 恭三 外3名

明 細 書

1. [ 発明の名称 ]

アルケンからフッ素化アルカンを製造する方法

2. [ 特許請求の範囲 ]

1. 触媒を添加せずに、アルケンと元素状フッ素を吸着含有する炭素とを、約25～約200℃の温度で、アルケンと同数の炭素原子を含むフッ素化アルカンを生成するのに十分な時間反応させる工程からなり、その際アルケンが二重結合炭素原子においてペルハロゲン化されていないものである方法。

2. 炭素が活性炭である、請求項第1項に記載の方法。

3. 反応前にフッ素が炭素に吸着含有される、請求項第1項に記載の方法。

4. アルケンが2～6個の炭素原子を含む、請求項第1項に記載の方法。

5. アルケンがフッ化ビニリデンである、請求項第1項に記載の方法。

6. アルケンがエチレンである、請求項第1項に記載の方法。

7. 約50～約150℃の温度で実施される、請求項第1項に記載の方法。

8. 炭素が10重量%以上のフッ素を吸着含有する、請求項第1項に記載の方法。

9. 反応が残留フッ素の存在下で行われる、請求項第6項に記載の方法。

10. アルケンがプロペンである、請求項第1項に記載の方法。

3. [ 発明の詳細な説明 ]

( 発明の背景 )

本発明はアルケンからフッ素化アルカンを製造する方法、より詳細には1,1,2,2-テトラフルオロエタン(当技術分野でR134aとして知られている)などのフッ素化アルカンの製法に関する。オゾン層減少の問題があるためジクロロジフルオロメタン(当技術分野でR12として知られている)の代替となる可能性のあるものとしてR134aが挙げられている。R12は閉ループ

式冷蔵システムに用いられており、これらのシステムの多くは自動車用空調システムである。

R134<sub>a</sub>はR12のものと類似の特性をもち、従って装置変更の必要性が最小の状態でR134<sub>a</sub>はR12を代替しうる。現在R134<sub>a</sub>は商業的な量では得られないので、商業的に実施可能なR134<sub>a</sub>の製法が求められている。

他の冷媒、たとえば1,1,1-トリフルオロエタン(当技術分野でR143<sub>a</sub>として知られる)も現在用いられている冷媒よりオゾン層に対する害が少ないと考えられる。現在R143<sub>a</sub>は商業的な量では得られないので、商業的に実現可能なR143<sub>a</sub>の製法も求められている。

現在用いられている冷媒よりオゾン層に対する害が少ないと考えられる他の冷媒は1,2-ジフルオロエタン(当技術分野でR152として知られている)である。現在、R152も商業的には得られないので、商業的に実施しうるR152の製法も求められている。

フッ素は反応性が高いため、有機材料と元素状

イオウの反応の実用性はきわめて限られている。元素状イオウによる有機材料のフッ素化は爆発的な速度で自然に進行し、その結果制御できないポリフッ素化および基質の破断が生じる。多種のアルケンを商業的な量で入手できるので、アルケンをフッ素化してフッ素化アルカンを製造することは商業的に有用であろう。不飽和有機材料に関する問題点は、フッ素化反応がより激しく、かつ危険な性質のものであることである。二重結合のフッ素化は107 kcal/mol / 二重結合に及ぶ大量の熱を発生する。その結果炭素-炭素シグマ結合の破断が起こり、目的外の副生物が生成する。

これらの危険性および欠点を除くための方法が考案されたが、残念ながらこれらの方法は他の欠点をもつ。たとえば一方法は、きわめて低い温度で溶剤中において、不活性ガス、たとえば窒素、アルゴン、またはヘリウムにより著しく希釈されたきわめて低い濃度の元素状フッ素を用いて行われる。その結果、この方法はフッ素化の機構を変更するのではなく、生産性が著しく低下するとい

う欠点をもつ。すなわち低いフッ素濃度および低温であるにもかかわらず、元素状イオウはなお二重結合に付加するよりHを除去する方が優勢である。

たとえばメリット(Merritt) J. Org. Chem. **31**, 3871 (1966) は1,1-ジフェニルエチレンを-78℃でCCl<sub>4</sub>, F中においてF<sub>2</sub>によりフッ素化することにつき報告している。3種の生成物は収率78%の1,1-ジフェニル-2-フルオロエチレン; 収率14%の1,1-ジフェニル-2,2-ジフルオロエタン、および収率8%の1,1-ジフェニル-1,2,2-トリフルオロエタンであった。従って主生成物は水素原子の除去により生じたフッ素化アルケンであり、一方副生成物が二重結合へのフッ素の付加により生成したフッ素化アルカンであった。このフッ素化アルカンの製法は、反応をきわめて低い温度で行わなければならないので、商業的に望ましくない。米国特許第4,684,452号および第4,754,085号明細書も参照されたい。

他に試みられた方法ではフッ素を吸収した活性炭をベルクロロエチレン、ベンゼンおよびブロモベンゼンのフッ素化に用いているが、ワタナベ(Watanabe)ら、Bull. Chem. Soc. Jpn. **54**, 127 (1981)により報告された結果はこの方法をアルケンへのフッ素付加に用いることを明らかに断念させるものである。この文献は、フッ素を含有する活性炭を80℃でベンゼンと、または100℃でブロモベンゼンと接触させた際に反応が起こらなかったと報告している。この文献は、フッ素を吸収した活性炭をベルクロロエチレンと反応させた場合、80℃では反応が起こらず; 250℃では分解生成物、たとえばCF<sub>4</sub>, CF<sub>3</sub>, CCl<sub>2</sub>, CF<sub>2</sub>, CCl<sub>2</sub>, およびCFC<sub>2</sub>が得られたにすぎないことも報告している。これらの分解生成物の存在は炭素-炭素シグマ結合の破断を示している。採用する温度に関係なく、この文献に報告された結果から当業者がフッ素をアルケンに付加してフッ素化アルカンを製造するためにフッ素を吸収した活性炭を用いることはないのであろう。

従って当技術分野には、商業的に実施しうるフッ素化アルカンの製法、より詳細には低温で行う必要がなく、かつフッ素化反応が実際に起こらない、R134<sub>a</sub>、R143<sub>a</sub>およびR152の製法が求められている。

(発明の要約)

本発明はR134<sub>a</sub>、R143<sub>a</sub>およびR152を含むフッ素化アルカンの製法に対する当技術分野の要望を満たすものである。前記ワタナベらの報文の教示とは逆に、フッ素を吸着含有する炭素を用いて、二重結合炭素原子においてペルハロゲン化されていないアルケンへのフッ素の付加が円滑に進行してフッ素化アルカンを与えることが意外にも見出された。ここで“二重結合炭素原子においてペルハロゲン化されていない”という語は、ワタナベらが用いたペルクロロエチレン、および-CX=CX<sub>2</sub>、または-CX=CX- (Xは臭素原子、塩素原子、フッ素原子またはヨウ素原子である)を含む他のペルハロゲン化エチレンまたはアルケンを除外するために用いられる。反応を溶剤

-ブが本発明方法の実施に際し使用でき、アルケンとの反応に十分なフッ素の吸着に適している。好ましくは炭素はペレット状であり、約400メッシュないし5mmの大きさをもつ。

炭素表面への元素状フッ素の吸着は室温で行うことができる。F<sub>2</sub>は好ましくは不活性ガス、たとえば窒素、ヘリウム、アルゴンなどで希釈される。不活性ガス中のF<sub>2</sub>の濃度は約40容積%である。従って、目的とするF<sub>2</sub>濃度を得るためにはガスの流量を調節する。

炭素は可能な限り多量のフッ素を吸着すべきである。炭素は10重量%以上のフッ素を吸着すべきである。吸収工程を実施するためには、ガスを炭素表面に導通するだけでよい。

元素状フッ素および不活性ガスの混合物が炭素表面を通過するのに伴って、炭素表面の温度は上昇する。フッ素の吸着反応は発熱性だからである。炭素表面の温度を約150℃以下に維持して、過剰量の吸着F<sub>2</sub>が炭素と共有結合を形成しないようにすべきである。炭素-フッ素共有結合はアル

中できわめて低い温度において実施しなければならない前記のメリット法ならびに米国特許第4,684,452号および第4,754,085号明細書の方法と異なり、本発明方法は室温での操作が可能であり、溶剤は不必要である。すなわち本発明は、アルケンとフッ素を吸着含有する炭素とをフッ素化アルカンを生成するのに十分な温度および時間において反応させる工程からなり、その際アルケンは二重結合炭素原子においてペルハロゲン化されていないものである。フッ素化アルカンの製法を提供する。

本発明の他の利点は以下の記述および請求の範囲の記載から明らかになるであろう。

(好ましい形態の詳細)

元素状フッ素は炭素の表面に吸着されることにより活性低下する。好ましい炭素表面の例にはカーボンブラック、活性炭およびカーボンシブ(carbon sieve)が含まれる。きわめて好ましい炭素表面は活性炭である。市販の元素状フッ素、カーボンブラック、活性炭およびカーボンシ

ブに対して非反応性であり、本発明方法に有用でないからである。吸着されたフッ素の大部分を反応性状態に保持するために、元素状フッ素の吸着に際して炭素表面を冷却することが望ましく、この目的で冷却ジャケットを用いることができる。

元素状フッ素をアルケンの反応と同時に炭素に吸着させてもよいと考えられる。好ましくは元素状フッ素はアルケンとの反応前に炭素表面に吸着される。

大部分のアルケンを本発明方法によりフッ素化しうられると思われる。前記ワタナベらの報文により教示されるようにペルクロロエチレンはフッ素化アルカンを形成すべく反応し得ないことに基づいて、二重結合炭素原子においてペルハロゲン化されたアルケンは本発明においてフッ素化アルカンを形成しないと思われる。従ってこれらのアルケンは本発明方法に有用でないと考えられる。好ましくは2~6個の炭素原子を有するアルケンが使用される。2~6個の炭素原子を有するアルケンの例にはエチレン；プロペン；1-ブテン；2-

ブテン：1-ペンテン：2-ペンテン：1-ヘキセン：2-ヘキセン：3-ヘキセン：塩化ビニリデン：フッ化ビニリデン：1-ブロモ-1-プロペン：2-ブロモプロペン：2-クロロプロペン：1,1-ジクロロプロペン：2-ブロモ-2-ブテン：および2-クロロ-2-ブテンが含まれる。これらのアルケンが市販されている。きわめて好ましいアルケンはエチレンおよびフッ化ビニリデンである。

好ましくはアルケンはフッ素化前に不活性ガス、たとえば窒素で希釈される。希釈によって反応温度の制御が補助される。不活性ガスを用いる場合、全ガスの約90～約20%が不活性ガスであってもよい。

反応は広範な温度範囲にわたって行うことができる。一般に約25～約200℃の温度範囲が採用される。25℃より低いか、または200℃より高い温度で反応を行うこともできるが、得られる転化率および選択性がより低い。好ましくは反応を約50～約150℃の温度で行う。接触時間

は、1,1,1-トリフルオロエタンは二重結合へのHFの付加によって形成され、一方1,1,1,2-テトラフルオロエタンは二重結合へのF<sub>2</sub>の付加によって形成される。考えられるHF源は以下のものである。HFはF<sub>2</sub>と水分または炭素表面に存在するヒドロキシル基との反応によって生成する可能性がある；HFはHFスクラバーから逃散し、フッ素と共に炭素表面に吸収される可能性もある。

本方法により製造されたフッ素化アルカンは発泡剤または溶剤として使用できる。フッ素化アルカン、たとえばR134aは特に冷媒として有用である。

本発明を以下の具体例によってより詳細に説明するが、これらは本発明を限定するものではない。  
例1

例1～5は使用するアルケンがエチレンであるフッ素化アルカンの製造に関する。

A部——一般的操作においては、40～45gのカルゴン(Calgon)BPL活性炭(4×10メッシュの大きさ)を長さ46cm(18インチ)お

は少なくとも1秒とすべきである。

使用するアルケンが好ましいエチレンである場合、反応器中に残留元素状フッ素が存在するならば主生成物は1,1,1,2-テトラフルオロエタンである。“残留フッ素”という語はフッ素吸着工程後およびアルケン供給工程前に、反応器中の残留フッ素を除去すべく反応器をバージしなかったことを意味する。

使用するアルケンが好ましいエチレンであり、残留フッ素が存在しない場合、主生成物は1,2-ジフルオロエタンである。従ってフッ素が二重結合に付加すると考えられる。理論により拘束されることは望まないが、元素状イオウのエネルギーが炭素表面への吸着によって緩和されると考えられる。これによりフッ素とアルカンの反応機構が変化する。単一炭素原子生成物は形成されないの、エチレンの分解は起こっていない。

使用するアルケンが好ましいフッ化ビニリデンである場合、主生成物は1,1,1-トリフルオロエタンおよび1,1,1,2-テトラフルオロエタンであ

る。直径1.9cm(3/4インチ)のモネルパイプに充填した。窒素で希釈した元素状フッ素をパイプに導通した。フッ素の流量は約1500/分であり；窒素の流量は約12700/分であった。フッ素が活性炭床に達すると直ちにヒートバンドが認められた。このヒートバンドの温度は約100℃であった。反応器の頂部でヒートバンドが消失するのに伴って、フッ素の吸着は完了した。その時点で活性炭は36重量%のフッ素を含有していた。これは9重量%の自由酸化力を備え、これは9重量%のF<sub>2</sub>/炭素付加物がアルコール/水溶液中でKIをヨウ素に酸化しうることを意味する。当業者には知られているとおり、これはF<sub>2</sub>の反応性を測定するための標準的方法である。

B部——A部に示したようにF<sub>2</sub>吸着が終了した時点でフッ素の供給を停止した。窒素で希釈したエチレンを次いで50℃でF<sub>2</sub>吸着炭素床に供給した。エチレンの流量は約400/分であり；窒素は約5000/分であった。流出ガス混合物を-80℃のコールドトラップに導通した。反応を

特開平2-207052 (5)

4.5時間続行し、生成物を同じコールドトラップに採取した。コールドトラップの内容物をGC-質量分析計により分析した。生成物の組成を下記第1表の実施例1の欄に挙げる。

第 1 表

|                                    | 例   |    |     |     |     |
|------------------------------------|-----|----|-----|-----|-----|
|                                    | 1   | 2  | 3   | 4   | 5   |
| 温度(℃)                              | 50  | 50 | 70  | 150 | 200 |
| CFH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 3.5 | 15 | 0.3 | 1.1 | 12  |
| CHF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | 9.4 | 23 | 1.7 | 0.2 | -   |
| CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> F | 3.7 | 50 | 97  | 86  | 54  |
| CHF <sub>2</sub> CH <sub>2</sub> F | 3.7 | 13 | 0.8 | 0.4 | 6.1 |
| CFH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | 4.5 | -  | -   | 2.4 | -   |
| 4炭素化合物                             | -   | -  | -   | -   | 28  |

1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンが生成するためには、例1の操作中、残留窒素を反応器に残しておかなければならないと考えられる。これにより、エチレンのフッ素化に際して少量の遊離フッ素が炭素表面に連続的に供給された場合、この

主生成物は1, 2-ジフルオロエタンであり、一方残りの生成物はモノフルオロエタン：1, 1-ジフルオロエタンおよび1, 1, 2-トリフルオロエタンであった。

#### 例3～5

例1の場合と同一の方法および同様な条件を用い、ただし3種の別個の実験において反応温度をそれぞれ70、150および200℃に高めた。生成物をGC質量分析機により分析した。結果を前記第1表のそれぞれ例3、4および5の欄に示す。

70℃では1, 2-ジフルオロエタン生成の選択率は97%であり、エチレン転化率は30%であった。例2の反応と同様に、残りの生成物はモノフルオロエタン：1, 1-ジフルオロエタン：および1, 1, 2-トリフルオロエタンであった。

150℃では1, 2-ジフルオロエタン生成の選択率は86%であった。残りの生成物はモノフルオロエタン：1, 1-ジフルオロエタン：1, 1, 2-トリフルオロエタンおよび1, 1, 1, 2-テトラフル

方法で1, 1, 1, 2-テトラフルオロエタンが主生成物として生成する。

生成物アルカンを分析するためにGC質量分析機を用いたが、生成物アルカンは沸点の差によって容易に分離することができる。たとえば例1の生成物は下記第2表に挙げる沸点を示す。

第 2 表

| 生 成 物                              | 沸点(℃) |
|------------------------------------|-------|
| CFH <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | -37.7 |
| CHF <sub>2</sub> CH <sub>3</sub>   | -24.7 |
| CH <sub>2</sub> FCH <sub>2</sub> F | +30.7 |
| CFH <sub>2</sub> CF <sub>3</sub>   | -26.5 |

#### 例2

例1のA部の処理を終えたのち、F<sub>2</sub>吸着の完了後少なくとも0.5時間、反応器を窒素でパージした。次いでエチレンを例1のB部に示したものと同様な流量および濃度で反応器に供給した。5時間の反応の生成物組成を上記第1表の例1の欄に挙げる。

オロエタンであった。

200℃では4炭素原子から出発した部分フッ素化生成物が見られた。これはこの温度で結合反応が起こることを示唆する。

#### 例6～9

例6～9は使用するアルケンがフッ化ビニリデンであるフッ素化アルカンの製造を目的とする。

例1と同様な方法および条件を用い、ただしエチレンの代わりにフッ化ビニリデンを用いた。フッ化ビニリデンを約800/分で反応器に供給し、これを反応器に達する前に窒素で希釈した。窒素の流量は500/分であった。4種の異なる実験についての反応温度は50、100、150および200℃であった。生成物を-80℃のコールドトラップに別個に採取した。異なる操作それぞれにつき生成物の組成をGC質量分析機により測定し、下記第3表のそれぞれ例6、7、8および9の欄に挙げる。

第 3 表

|   | 例  |     |     |     |
|---|----|-----|-----|-----|
|   | 6  | 7   | 8   | 9   |
| 温度(℃)   | 50 | 100 | 150 | 200 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>                                     | 82 | 58  | 16  | 5.5 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F                                   | 18 | 28  | 6.8 | 1.7 |
| C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> F <sub>3</sub>                        | -  | 1   | 0.3 | 0.4 |
| C <sub>3</sub> H <sub>7</sub> F <sub>5</sub>                        | -  | 11  | 71  | 32  |
| CF <sub>3</sub> CF(CF <sub>3</sub> )CF <sub>2</sub> CF <sub>3</sub> | -  | -   | -   | 25  |
| 未知物質  | -  | -   | 6.2 | 35  |

50℃では主生成物は1,1,1-トリフルオロエタンであり、一方残りの生成物は1,1,1,2-テトラフルオロエタンであった。

100℃では主生成物は1,1,1-トリフルオロエタンであった。残りの生成物は1,1,1,2-テトラフルオロエタン、ヘキサフルオロプロパン(C<sub>3</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)およびヘキサフルオロブタン(C<sub>4</sub>H<sub>2</sub>F<sub>6</sub>)であった。特定の種類のヘキサフルオロプロパンおよびヘキサフルオロブタンの異性

体が測定されなかった点を留意すべきである。

150℃では主生成物はヘキサフルオロブタンであった。理論により拘束されることは望まないが、フッ化ビニリデン2分子間の結合反応が起こり、次いでこれがフッ素化されることによりヘキサフルオロブタンが生成したと考えられる。残りの生成物は1,1,1-トリフルオロエタン：1,1,1,2-テトラフルオロエタン：ヘキサフルオロプロパンおよび未知物質であった。未知物質は少量の多種のフッ素化生成物からなる。

200℃ではペルフルオロイソペンタンが出現し始める。ペルフルオロイソペンタンの生成機構は分かっていない。他の生成物は1,1,1-トリフルオロエタン：1,1,1,2-テトラフルオロエタン：ヘキサフルオロプロパン：ヘキサフルオロブタンおよび未知物質であった。

生成物アルカンを分析するためにGC質量分析機を用いたが、生成物アルカンは沸点の差に基づく蒸留によって容易に分離できる。たとえば例7の生成物は下記第4表に挙げる沸点をもつ。

第 4 表

| 生成物                               | 沸点(℃) |
|-----------------------------------|-------|
| CF <sub>3</sub> CH <sub>3</sub>   | -47.3 |
| CF <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> F | -26.5 |

例10～24

例1のA部の処理が終了したのち、反応器を少なくとも0.5時間、窒素でバージした。下記第5表に挙げる各例において、窒素で希釈したアルケンを次いでF<sub>2</sub>吸着炭素床に下記第5表に示す温度で供給した。アルケンの流量は約400/分であり、一方窒素の流量は約500/分であった。反応温度は約50～約150℃であった。流出ガス混合物を-80℃のコールドトラップに導通した。生成物を同じコールドトラップに採取し、GC質量分析機を用いて分析した。

第 5 表

| 例  | アルケン         |
|----|--------------|
| 10 | プロペン         |
| 11 | 1-ブテン        |
| 12 | 2-ブテン        |
| 13 | 1-ペンテン       |
| 14 | 2-ペンテン       |
| 15 | 1-ヘキセン       |
| 16 | 2-ヘキセン       |
| 17 | 3-ヘキセン       |
| 18 | 塩化ビニリデン      |
| 19 | 1-ブロモ-1-プロペン |
| 20 | 2-ブロモプロペン    |
| 21 | 2-クロロプロペン    |
| 22 | 1,1-ジクロロプロペン |
| 23 | 2-ブロモ-2-ブテン  |
| 24 | 2-クロロ-2-ブテン  |

以上、本発明を詳細に、その好ましい形態を参照して説明したが、特許請求の範囲に定める本発明の範囲から逸脱することなく修正および変更をなしうることは明らかであろう。